

咪唑-*N,S*-杂冠醚类荧光探针的合成及其检测 Ag^+ 性质

别福升^{*1} 任爱山² 徐华琴¹ 王金虎¹ 刘雪静¹ 朱东建^{*2}

(¹枣庄学院,鲁南煤化工工程技术研究院,枣庄 277160)

(²贺州学院食品与生物工程学院,贺州 542899)

摘要: 以双(2-氯乙基)氨基甲酸叔丁酯、2,2-(乙烷-1,2-二丁基(氧基))二乙硫醇和 *N*-乙基咪唑为起始原料,设计、合成了一种含有杂冠醚基团的新型荧光探针分子L,其结构经 ¹H NMR、¹³C NMR 及高分辨质谱进行了表征。随后利用荧光光谱在水/乙醇溶剂(4:1, V/V)中研究了探针L对 Ag^+ 的选择性识别。研究表明,探针L与 Ag^+ 以1:1的比例配位。通过计算得到配位常数 K_a 为 $2.01 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,检测限为 $4.13 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过实验证明,该探针分子可应用于河流等环境水样中 Ag^+ 的检测。

关键词: 咪唑; 杂冠醚; 荧光探针; 银离子

中图分类号: O657.3; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)02-0237-07

DOI: 10.11862/CJIC.2022.013

Fluorescent Probe Based on Carbazole-*N,S*-Heterocrown Ether: Synthesis and Properties of Ag^+ Detection

BIE Fu-Sheng^{*1} REN Ai-Shan² XU Hua-Qin¹ WANG Jin-Hu¹ LIU Xue-Jing¹ ZHU Dong-Jian^{*2}

(¹Engineering and Technology Institute of LuNan Coal Chemical Engineering,

Zaozhuang University, Zaozhuang, Shandong 277160, China)

(²College of Food and Bioengineering, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China)

Abstract: A new fluorescent probe L containing heterocrown ether group was designed and synthesized from *t*-butyl bis(2-chloroethyl)carbamate, 2,2'-(ethane-1,2-diylbis(oxy))diethanethiol, and *N*-ethyl carbazole. The structure of L was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, and high-resolution mass spectrometry. The selectivity of probe L with Ag^+ was investigated by fluorescence spectroscopy in water/ethanol solvent (4:1, V/V). All the results showed that the binding ratio for probe L to Ag^+ was 1:1. The binding constant K_a was calculated to be $2.01 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the detection limit was $4.13 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The results also showed that probe L could be used to detection of Ag^+ in the river and other environmental water samples.

Keywords: carbazole; heterocrown ether; fluorescent probe; silver ion

伴随工业的发展,大量重金属离子被排放到自然环境当中,成为一类重要的污染物。重金属离子能够在动植物体内富集,并沿食物链累积,对人类造成重大危害,引发各种疾病^[1]。在诸多重金属离子中,银离子由于毒性较低而容易被忽视。低浓度的银离子是有益的,可消炎杀菌、除臭、促使伤口愈

合,对抑制某些细菌、真菌和病毒等有较好的效果,研究表明安全又有效的浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2]。但银离子在体内富集到一定浓度后会引发中毒,导致视力下降、癫痫等^[3-4]。

因此,对银离子快速定性或定量检测分析具有重要的意义。对银离子的经典检测方法包括

收稿日期:2021-07-10。收修改稿日期:2021-10-19。

国家自然科学基金(No.21765008)、广西自然科学基金(No.2019GXNSFDA185003,2021GXNSFBA220038)资助。

*通信联系人。E-mail: fsbie@uzz.edu.cn, zhdj1983@126.com

原子吸收光谱^[5]、电感耦合等离子体光谱^[6]和电化学^[7]等。这些方法在样品制备和测试条件方面要求严格、程序繁琐,且仪器昂贵,而荧光分析法以其较高的灵敏度、方便操作、低成本和易于原位测量等特点发展迅速^[8]。

目前科研工作者们设计了多种不同类型的荧光探针分子用于银离子的识别^[9-10],如香豆素类^[11-12]、萘酰亚胺类^[13]、罗丹明类^[14-15]、氟硼二吡咯类^[16-17]等。咪唑类杂环化合物以其良好的化学稳定性、较高的荧光量子产率和易于修饰等优点,广泛作为化学传感器的荧光团^[18]。冠醚是一类高柔韧性的配体,可形成有效的金属离子螯合物。当冠醚中氧原子被替换为硫原子或氮原子时,其对金属离子如银的配位能力会显著提高^[19]。我们结合以上优点,设计、合成了一种新型荧光探针分子,以稳定且有优异光物理性质的 *N*-乙基咪唑为荧光团、高配位能力的单氮二硫杂冠醚为识别基团,实现了对银离子的选择性识别。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器包括紫外可见分光光度计(UV-2401,日本岛津公司)、荧光分光光度计(F-4600,日本日立公司)、超导核磁共振仪(AVANCE NEO 400, 400 MHz,瑞士布鲁克公司)、液相色谱-串联四极杆质谱仪(Agilent 6530,美国安捷伦公司)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP,OPTIMA 8000DV,PerkinElmer)、实验室台式 pH 计(PHS-3C,上海精密科学仪器有限公司)。

实验所用药品和试剂均为市售分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 荧光探针分子 L 的合成与表征

L 的合成路线如图 1 所示。

1.2.1 中间体 1 的合成

在 1 L 三口瓶中加入碳酸铯(2.18 g, 6.7 mmol)和 500 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)。在 2 个恒压滴液漏斗中分别加入双(2-氯乙基)氨基甲酸叔丁酯(1.30 g, 5.4 mmol)和 2,2-(乙烷-1,2-二基(氧基))二乙硫醇(0.98 g, 5.4 mmol),分别用 100 mL DMF 溶解。置换氩气后升温至 50 °C,2 个恒压滴液漏斗内的溶液同时缓慢滴加至三口瓶中,滴完后继续搅拌 2 h。减压过滤,滤液蒸干溶剂 DMF 后再加入乙酸乙酯(EA)溶解。水洗(5×20 mL)后再用饱和 NaCl 溶液洗涤(20 mL),无水 Na₂SO₄ 干燥,蒸干 EA 后得粗产物。将其柱层析得无色油状物 0.98 g,产率 52%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.73(t, *J*=5.1 Hz, 4H), 3.59(s, 4H), 3.49~3.36(m, 4H), 2.86~2.79(m, 4H), 2.68(t, *J*=5.2 Hz, 4H), 1.41(s, 9H)。¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃): δ 155.2, 79.7, 73.9, 73.8, 70.6, 49.2, 48.8, 31.7, 31.5, 31.5, 31.1, 28.4。

1.2.2 中间体 2 的合成

在 50 mL 三口瓶中加入 *N*-乙基咪唑(0.6 g, 3.1 mmol)、1.1 mL DMF、8 mL 氯苯,冰水浴冷却后加入三氯氧磷(0.95 g, 6.2 mmol),反应 30 min。恢复室温,反应 30 min。然后升温至 70 °C,反应过夜。反应完全后,用饱和 Na₂CO₃ 溶液洗涤。二氯甲烷(DCM)萃取(3×20 mL),无水 Na₂SO₄ 干燥,蒸干 DCM 后得粗产物。柱层析得 0.54 g 白色固体,产率 78%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 10.14(s, 1H), 8.64(d, *J*=1.7 Hz, 1H), 8.38(d, *J*=7.7 Hz, 1H), 8.11(d, *J*=8.6 Hz, 1H), 8.02(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.62(d, *J*=8.6 Hz, 1H), 7.37(t, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.44(q, *J*=7.2 Hz, 2H), 1.45(t, *J*=

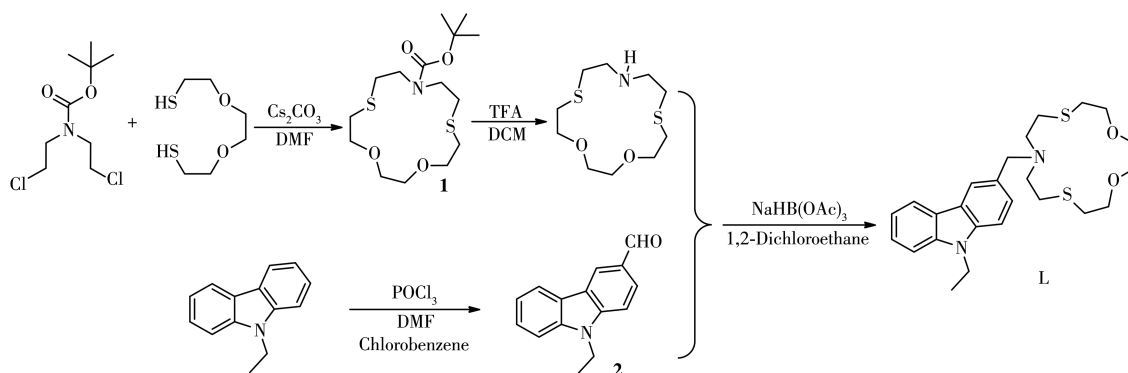


图 1 探针 L 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of probe L

7.2 Hz, 3H)。¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃): δ 191.5, 145.5, 136.8, 132.0, 130.3, 128.9, 127.9, 125.7, 123.9, 123.6, 122.6, 119.8, 110.5, 41.4, 14.4。

1.2.3 荧光探针 L 的合成

在 50 mL 单口瓶中加入中间体 **1**(0.60 g, 1.71 mmol), 用 5 mL DCM 溶解后加入 1.0 mL 三氟乙酸, 室温反应过夜。反应完全后, 加入饱和 Na₂CO₃ 溶液至 pH=7~8, 用 DCM 萃取(3×20 mL), 合并有机相, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 蒸干溶剂后的固体直接用于下一步反应。

将上述粗产物放入 50 mL 单口瓶中, 称量 0.38 g 中间体 **2**(1.7 mmol), 加入 10 mL 1, 2-二氯乙烷, 搅拌 10 min。分批加入三乙酰氧基硼氢化钠(0.43 g, 2.0 mmol), 室温反应过夜。反应结束后, 用 1 mol·L⁻¹ 盐酸调 pH=4~5。再用 1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液中和至 pH=7~8。EA 萃取(3×20 mL), 合并有机相, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 蒸干 EA, 柱层析得白色固体 0.33 g, 产率 42%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 8.09(d, J=8.6 Hz, 1H), 8.03(s, 1H), 7.45~7.43(m, 2H), 7.39(d, J=8.0 Hz, 1H), 7.34(d, J=8.2 Hz, 1H), 7.23~7.20(m, 1H), 4.36(q, J=8.0 Hz, 2H), 3.83(s, 2H), 3.78(t, J=7.8 Hz, 4H), 3.66(s, 4H), 2.85(s, 8H), 2.74(t, J=7.8 Hz, 4H), 1.43(t, J=7.2 Hz, 3H)。¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃): δ 140.2, 139.3, 129.5, 126.9, 125.5, 122.8, 122.8, 120.7, 120.5, 118.7, 108.4, 108.2, 73.5, 70.9, 60.2, 53.9, 37.6, 31.3, 30.1, 13.9。HR-MS(ESI-TOF) [M+H]⁺ C₂₅H₃₅N₂O₂S₂: m/z 计算值 459.213 5, 实验值 459.214 0。

1.3 溶液配制与光谱测量

探针 L 储备溶液用二甲基亚砷溶解配制, 浓度

为 1.0 mmol·L⁻¹。各种金属离子盐储备溶液均用超纯水溶解, 浓度 5.0 mmol·L⁻¹。在 5 mL 容量瓶中加入探针 L 储备液 0.025 mL, 再加入一定体积的金属离子储备液, 用水/乙醇(4:1, V/V) 稀释至刻度, 摇匀后测定光谱。荧光光谱所选激发波长为 300 nm, 激发和发射狭缝均为 5 nm。扫描波长范围为 320~550 nm。

2 结果与讨论

2.1 探针 L 对 Ag⁺ 的识别

首先考察探针 L 在不同 pH 值(5.0~9.0) 的荧光发射光谱。记录 358 nm 处荧光光谱的变化, 可发现在 pH=6~8 时, 探针 L 的荧光发射光谱变化较小(图 2A), 因此选择在中性条件下测试该探针对金属离子的识别。然后利用荧光光谱测试探针 L 对不同金属离子的选择性识别性能。如图 2B 所示, 5 μmol·L⁻¹ 探针 L 在 358 和 374 nm 处有强的荧光发射峰。向探针溶液中加入 7.5 μmol·L⁻¹ 的 Ag⁺ 后, 探针分子的荧光发生显著猝灭。而在同等测试条件下, 向探针溶液中分别加入 7.5 μmol·L⁻¹ 的其他金属离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Ce²⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Hg²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Al³⁺、Fe³⁺), 并没有使探针 L 的荧光强度发生显著的变化。这表明探针 L 具有选择性识别 Ag⁺ 的能力。

随后考察该探针对 Ag⁺ 检测的抗干扰能力。首先, 配制 5 μmol·L⁻¹ 探针 L 溶液, 再将 10 μmol·L⁻¹ 不同金属离子分别加入探针 L 溶液中, 测量荧光光谱并记录 358 nm 处荧光发射峰强度。然后将 10 μmol·L⁻¹ 的 Ag⁺ 分别加入上述金属离子的溶液中, 再

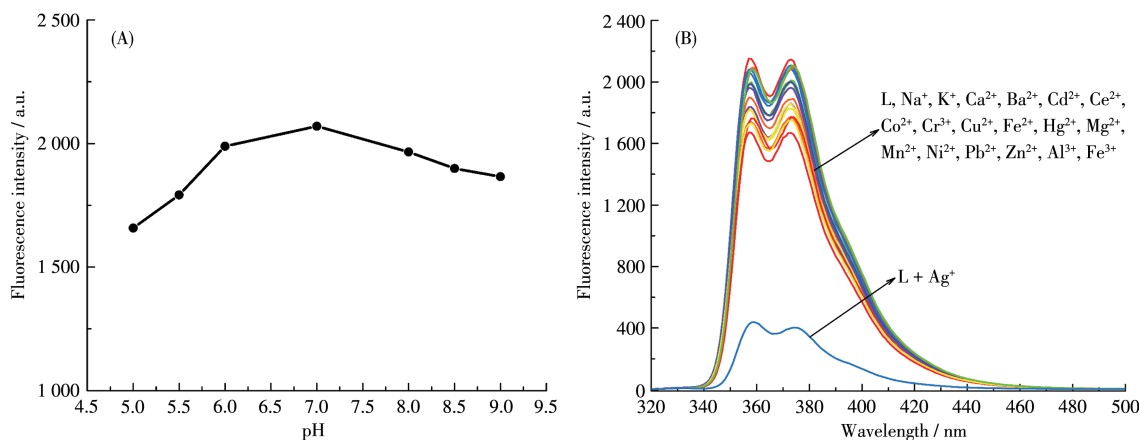


图2 (A) 探针 L 的荧光发射光谱在 358 nm 处的荧光发射强度随 pH 变化图; (B) 探针 L 及其加入各种不同金属离子后的荧光光谱图

Fig.2 (A) Fluorescence intensity changes of probe L at 358 nm with pH; (B) Fluorescence spectra of L and L with various metal ions

次测量荧光光谱并记录 358 nm 处荧光发射峰强度, 所得结果如图 3 所示。从结果可以得出, 探针 L 对 Ag^+ 的选择性识别, 基本不受实验所加入的其他金属离子干扰。

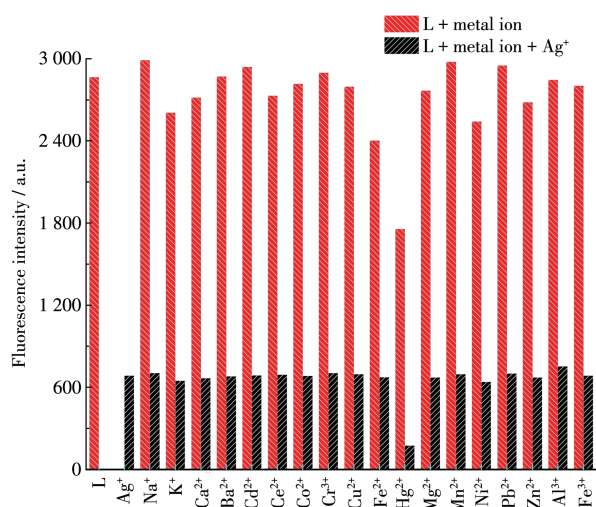


图3 探针 L 及其加入 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同金属离子 (红色柱) 后再加入 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ (黑色柱) 的荧光强度的柱状图

Fig.3 Fluorescence intensity histograms of probe L and L with various metal ions with concentration of $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (red bar) and then added $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ (black bar)

2.2 探针 L 对 Ag^+ 滴定实验

首先通过紫外吸收光谱滴定实验测试了探针 L 与 Ag^+ 的相互作用。没有加入 Ag^+ 时, 探针 L 在 270 和 300 nm 处存在最大吸收峰。随着 Ag^+ 浓度增加, 270 nm 处最大吸收峰减弱, 300 nm 处最大吸收峰增

强(图 4A)。然后研究了探针 L 对 Ag^+ 的荧光光谱滴定实验。向探针 L ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的溶液中滴加 Ag^+ , 随着 Ag^+ 浓度增加, 358 和 374 nm 处的荧光强度逐渐减弱(图 4B), 推测 Ag^+ 与探针 L 配位作用时发生了反向光致电子转移过程, 导致荧光猝灭。如图 4C 所示, 378 nm 处的荧光强度在 Ag^+ 浓度为 $0\sim 4.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现很好的线性关系 ($y = -2055.07x + 2201.69$, $R^2 = 0.9912$), 利用检出限 (LOD) 计算公式^[20] $\text{LOD} = 3\sigma/k$ (σ 为测定 10 次空白值的标准偏差, k 为校正曲线的斜率), 计算探针 L 对 Ag^+ 的检测限是 $4.13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国污水综合排放标准中第一类污染物最高允许排放浓度对 Ag^+ 的限量要求为 $4.64 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21], 探针 L 检测 Ag^+ 的检出限可满足该要求。

如图 4C 所示, 加入约 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag^+ 后 358 nm 处光谱基本不再变化, 继续加入 Ag^+ ($6.0\sim 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 荧光强度基本维持稳定, 这说明探针 L 和 Ag^+ 的配位比可能为 1:1。Job's plot 实验结果也验证了 1:1 的配位比(图 5)。高分辨质谱 (ESI-TOF) 测得探针 L 与 Ag^+ 配合物的式量为 565.1105 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{AgN}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 计算值为 565.1107), 进一步验证了其 1:1 的配位比。根据荧光滴定曲线数值, 利用 Benesi-Hildebrand 方程^[22] 得到探针 L 与 Ag^+ 的配位常数 K_a 为 $2.01 \times 10^5 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (线性拟合方程为 $y = 4.96 \times 10^{-6}/K_a + 4.097 \times 10^{-6}$, $R^2 = 0.964$)。

我们推测探针 L 对 Ag^+ 的识别机理是 *N, S*-杂冠醚通过离子-偶极作用对 Ag^+ 的整体配位(图 6A)^[23]。利用密度泛函理论 (DFT) 进一步研究其配位方式。在 B3LYP/6-31G/LANL2DZ(Ag) 计算水平下, 对配位结构进行构型优化, 得到探针 L 对 Ag^+ 的结合能为

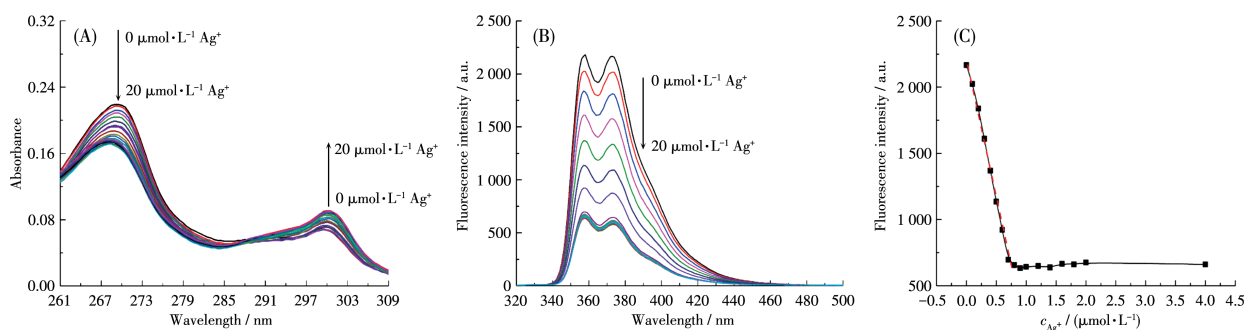
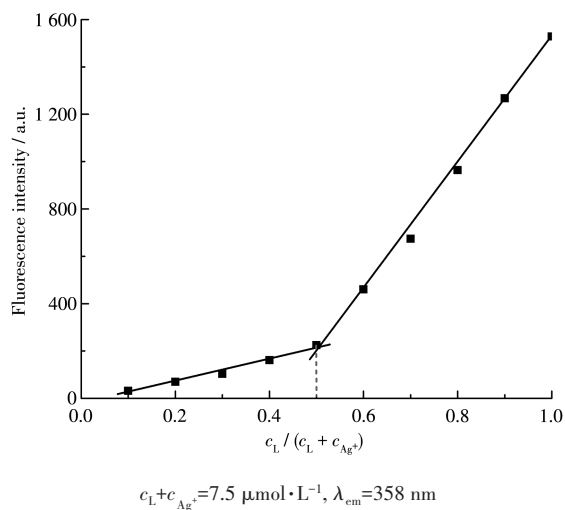
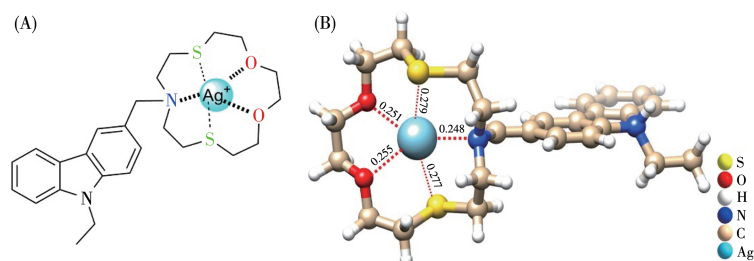


图4 (A) 探针 L 滴加 Ag^+ ($0\sim 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 后紫外吸收度的变化图; (B) 探针 L 滴加 Ag^+ ($0\sim 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 后荧光光谱的变化图; (C) 探针 L 在 358 nm 处荧光强度随 Ag^+ 浓度改变的变化图

Fig.4 (A) UV absorbance changes of probe L with addition of Ag^+ ($0\sim 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (B) Fluorescence spectra changes of probe L with various addition of Ag^+ ($0\sim 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (C) Fluorescence intensity changes at 358 nm of probe L with various concentrations of Ag^+

图5 探针L与 Ag^+ 配位作用的 Job's plotFig.5 Job's plot for coordination of L with Ag^+ 图6 (A) 探针L对 Ag^+ 的可能识别机理; (B) DFT方法优化的L- Ag^+ 配位结构Fig.6 (A) Proposed recognition mechanism of probe L to Ag^+ ; (B) Optimized geometry of L- Ag^+ by DFT method

$-565.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并给出部分结构参数(图6B)。优化结果表明探针L和 Ag^+ 通过1:1方式配位, 这与 Job's plot 实验和高分辨质谱结果一致。Ag—O 和 Ag—N 键长在0.248~0.255 nm的正常键长范围内, 而 Ag—S 键长在0.277~0.279 nm, 作用较弱。以上所有计算由TurboMole和ChemShell 3.7.0.5进行^[24]。

2.3 探针L对环境水样中 Ag^+ 的检测

取河水和自来水用滤膜进行简单过滤杂质后

配制 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 待测液。然后依次取1.6、2.4、4.0 μL 的待测液加入到2 mL探针L溶液中进行荧光光谱测试。检测结果列于表1中。探针L对 Ag^+ 检测的回收率分别为94.0%~102.5%和97.0%~103.3%, 检测结果具有较高准确性。同时将待测样品用ICP测定相应 Ag^+ 浓度, 发现测试结果与荧光检测所得数值基本一致, 因此证明探针L可以应用于环境水样中的 Ag^+ 检测。

表1 环境水样中探针L对 Ag^+ 的检测结果Table 1 Detection results of probe L to Ag^+ in environmental water

Sample	$c_{\text{Ag}^+} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$			FI recovery* / %
	Added	Found by fluorescence	Found by ICP	
Tap water	0.4	0.39	0.41	97.5
	0.6	0.62	0.61	103.3
	1.0	0.97	1.10	97.0
River water	0.4	0.41	0.39	102.5
	0.6	0.58	0.61	96.7
	1.0	0.94	1.06	94.0

* FI recovery = $(c_{\text{tested}} - c_{\text{blank}}) / c_{\text{added}} \times 100\%$.

3 结论

设计、合成了一种以 *N*-乙基咪唑为荧光团和杂冠醚为识别基团的 Ag⁺ 荧光探针 L。该探针随着 Ag⁺ 的加入, 表现出明显的荧光猝灭现象。通过与其他金属离子对比, L 对 Ag⁺ 的检测显示出较高的选择性和抗干扰能力。经计算表明, 探针 L 与 Ag⁺ 以 1:1 的比例配位, 其配位常数为 2.01×10⁵ L·mol⁻¹, 检出限为 4.13 μmol·L⁻¹。在水样检测实验中, 对 Ag⁺ 的检测回收率为 94.0%~103.3%, 表明可以应用于实际水样中 Ag⁺ 的检测。

参考文献:

- [1] Qi L, Yan Z, Huo Y, Hai X M, Zhang Z Q. MnO₂ Nanosheet-Assisted Ligand-DNA Interaction-Based Fluorescence Polarization Biosensor for the Detection of Ag⁺ Ions. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**,**87**:566-571
- [2] 孙建斐, 黄思玲, 郭学平. 银离子在抗菌制剂中的合理浓度探讨. *药学研究*, **2017**,**36**(9):516-518
- SUN J F, HUANG S L, GUO X P. Research on the Appropriate Concentration of Silver Ion in Antibacterial Agents. *Journal of Pharmaceutical Research*, **2017**,**36**(9):516-518
- [3] El-Shekheby H A, Mangood A H, Hamza S M, Al-Kady A S, Ebeid E M. A Highly Efficient and Selective Turn-On Fluorescent Sensor for Hg²⁺, Ag⁺ and Ag Nanoparticles Based on a Coumarin Dithioate Derivative. *Luminescence*, **2014**,**29**(2):158-167
- [4] Saptarshi S R, Duschl A, Lopata A L. Interaction of Nanoparticles with Proteins: Relation to Bio-reactivity of the Nanoparticle. *J. Nanobiotechnol.*, **2013**,**11**:26
- [5] Li Y F, Chen C Y, Li B, Sun J, Wang J X, Gao Y X, Zhao Y L, Chai Z F. Elimination Efficiency of Different Reagents for the Memory Effect of Mercury Using ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**,**21**:94-96
- [6] Karunasagar D, Arunachalam J, Gangadharan S. Development of a 'Collect and Punch' Cold Vapour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Method for the Direct Determination of Mercury at Nanograms per Litre Levels. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**,**13**:679-682
- [7] Zanganeh A R, Amini M K. A Potentiometric and Voltammetric Sensor Based on Polypyrrole Film with Electrochemically Induced Recognition Sites for Detection of Silver Ion. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**:3822-3830
- [8] Czarnik A W. *Supramolecular Chemistry, Fluorescence, and Sensing. ACS Symposium Series: Vol. 538*. Washington DC: American Chemical Society, **1993**:1-9
- [9] 李连庆, 孟丽萍. 基于有机小分子的银离子荧光探针研究进展. *广州化工*, **2013**,**41**(12):24-26
- LI L Q, MENG L P. Recent Progress in Fluorescent Sensor for Silver Ion Based on Small Organic Molecule. *Guangzhou Chemical Industry*, **2013**,**41**(12):24-26
- [10] 张翔, 余小光, 李崇裔, 廖红光, 谈瑛, 刘海路, 童孟良, 李继睿, 王晓钟. 基于六氮杂苯并菲咪唑衍生物的银离子荧光探针. *高校化学工程学报*, **2021**,**35**(4):697-701
- ZHANG X, YU X G, LI C Y, LIAO H G, TAN Y, LIU H L, TONG M L, LI J R, WANG X Z. Development of a Furan-Derived Hexaazatriphenylene (HAT) Sensor with Fluorescent "Turn-Off" Feature for Selective Ag⁺ Recognition. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, **2021**,**35**(4):697-701
- [11] Wang H H, Xue L, Jiang H. Ratiometric Fluorescent Sensor for Silver Ion and Its Resultant Complex for Iodide Anion in Aqueous Solution. *Org. Lett.*, **2011**,**13**(15):3844-3847
- [12] 尹凯, 余柱, 骆早利, 李焰, 任君. 基于香豆素的银离子化学传感器的合成与性能研究. *湖北大学学报(自然科学版)*, **2015**,**37**(2):154-158
- YIN K, YU Z, LUO Z L, LI Y, REN J. The Synthesis and Properties of a Coumarin Based Chemosensor for Silver Ion. *Journal of Hubei University (Natural Science Edition)*, **2015**,**37**(2):154-158
- [13] 周五, 吴爱斌. 嘧啶并萘酰亚胺 Ag⁺ 荧光探针的合成及性能研究. *化学试剂*, **2020**,**42**(6):694-698
- ZHOU W, WU A B. Synthesis and Properties of Pyrimidine Naphthalimide-Based Ag⁺ Fluorescent Probes. *Chemical Reagents*, **2020**,**42**(6):694-698
- [14] 付大勇, 袁文静, 王伟. 一种新型荧光探针的合成及其对 Ag⁺ 识别性能研究. *化学世界*, **2020**,**61**(3):171-175
- FU D Y, YUAN W J, WANG W. Synthesis and Performance of a New Fluorescent Probe for Ag⁺ Recognition. *Chemical World*, **2020**, **61**(3):171-175
- [15] Han Q X, Liu X, Wang X C, Song Y Y, Yang L N, Li J, Qiang T T. Photoactivated Fluorescence-Based Analysis for the Facilitative and Selective Detection of Silver(I) in Aqueous Solutions. *Dyes Pigment.*, **2021**,**184**:108793
- [16] Senkuytu E, Ecik E, Cosut B. Bodipy Decorated Triazine Chemosensors for Ag⁺ Ions with High Selectivity and Sensitivity. *J. Lumin.*, **2018**,**203**:639-645
- [17] Saiyasombata W, Kiatisevi S. Bis-BODIPY Linked-Triazole Based on Catechol Core for Selective Dual Detection of Ag⁺ and Hg²⁺. *RSC Adv.*, **2021**,**11**:3703-3712
- [18] Zhao F, Hu Y, Li Q, Hu S L. A New Carbazole-Based Fluorescence Sensor for High Selective Detection of Copper in Aqueous Solutions. *Heterocycles*, **2017**,**94**(3):515-522
- [19] Steed J W, Atwood J L. *Supramolecular Chemistry. 2nd ed.* Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., **2009**:114
- [20] 高若梅, 刘鸿皋. 检出限概念问题讨论. *分析化学*, **1993**,**21**(10):1232-1236
- GAO R M, LIU H G. Discussion of Concept of Detection of Limit. *Chin. J. Anal. Chem.*, **1993**,**21**(10):1232-1236
- [21] 中华人民共和国国家环境保护局, 中华人民共和国国家技术监督局. *污水综合排放标准: GB 8978—1996*. 北京: 中国标准出版社, **1996**.
- The National Environmental Protection Agency of People's Republic of China, The State Bureau of Quality and Technical Supervision of

- People's Republic of China. *Integrated Wastewater Discharge Standard: GB 8978—1996*. Beijing: China Standard Press, **1996**.
- [22]Zhang Y Y, Chen X Z, Liu J J, Gao G, Zhang X Y, Hou S C, Wang H M. A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Chemosensor for Distinguishing Cadmium(II) from Zinc(II) Based on Amide Tautomerization. *New J. Chem.*, **2018,42**:19245-19251
- [23]Wang H H, Xue L, Qian Y Y, Jiang H. Novel Ratiometric Fluorescent Sensor for Silver Ions. *Org. Lett.*, **2010,12**:292-295
- [24]Sherwood P, de Vries A H, Guest M F, Schreckenbach G, C. Catlow R A, French S A, Billeter S. QUASI: A General Purpose Implementation of the QM/MM Approach and Its Application to Problems in Catalysis. *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*, **2003,632**:1-28